

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 814 152 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
29.12.1997 Patentblatt 1997/52

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C11D 17/06**, C11D 11/00,  
C11D 1/14, C11D 1/83,  
C11D 17/00

(21) Anmeldenummer: 97109359.6

(22) Anmeldetag: 10.06.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

(30) Priorität: 19.06.1996 DE 19624416

(71) Anmelder:  
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder:  
• Greger, Manfred, Dr. Dipl.-Ing.  
03857 Schiffflange (LU)

- Artiga Gonzalez, Rene-Andres, Dr.  
40589 Düsseldorf (DE)
- Assmann, Georg, Dr. Dipl.-Ing.  
41363 Jüchen (DE)
- Bauer, Volker, Dr.  
40589 Düsseldorf (DE)
- Behler, Ansgar, Dr. Dipl.-Chem.  
40589 Düsseldorf (DE)
- Rähse, Wilfried, Dr. Dipl.-Ing.  
40589 Düsseldorf (DE)
- Sandkühler, Peter, Dr. Dipl.-Chem.  
41812 Erkelenz (DE)

### (54) Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von festen anionische Tenside-haltigen und Builderhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als anionisches Tensid C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylsulfate in fester Form eingesetzt werden, die 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylsulfate, Carbonsäurealkylesteralkoxylate mit der Formel I



in der

- R<sup>1</sup> für eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen steht,  
R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht,  
AO für eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxydeinheit steht,  
n für eine Zahl von 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 3 bis 5, stehen,

und/oder deren Hydrolyseprodukte eingearbeitet enthalten, wodurch feste, insbesondere granulare Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem hohen Schüttgewicht erhalten werden können, die über verbesserte Lösungseigenschaften, insbesondere über ein verbessertes Gelverhalten, verfügen.

**EP 0 814 152 A2**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von festen anionische Tenside-haltigen und Builder-haltigen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht.

5 Moderne, verdichtete Wasch- oder Reinigungsmittel weisen allgemein den Nachteil auf, daß sie aufgrund ihrer kompakten Struktur ein schlechteres Löseverhalten in wäßriger Flotte zeigen als beispielsweise leichtere sprühgetrocknete Wasch- oder Reinigungsmittel des Standes der Technik. Dabei tendieren Wasch- oder Reinigungsmittel im allgemeinen zu einer um so schlechteren Lösegeschwindigkeit in Wasser, je höher ihr Verdichtungsgrad ist.

10 Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/02047 ist ein Verfahren zur Herstellung von Extrudaten mit hoher Dichte bekannt, wobei ein festes und rieselfähiges Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt wird. Das feste und rieselfähige Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter dem Druck bzw. dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und damit extrudierbar wird. Nach dem Austritt aus der Lochform wirken auf das System keine Scherkräfte mehr ein und die Viskosität des Systems steigt dadurch derart an, daß der extrudierte Strang auf vorherbestimmbare Extrudatdimensionen geschnitten werden kann.

15 Man hat jedoch festgestellt, daß auch eine geringe Porosität zu einer Verschlechterung der Löslichkeit führen kann. Nur wenig Wasser kann in die kompakten Teilchen eindringen. Diese Wassermenge bewirkt häufig eine Gelbildung der Komponenten, reicht aber nicht zu ihrer Auflösung aus. Gelbildung bedeutet hier ein Aufquellen der Mittel oder Teilen davon unter Wasseraufnahme und Ausbildung einer Gelphase. Das Gel bleibt in der Regel in der Einspülkammer der Haushaltswaschmaschinen zurück. Zum vollständigen Auflösen der Mittel muß erst die Gelphase vollständig zerstört werden, was in der Regel nur durch große Mengen Wasser bewirkt werden kann.

Ein weiteres Problem besteht darin, daß moderne Haushaltswaschmaschinen immer weniger Wasser benötigen, das zur Auflösung der Waschmittel vorliegt. Bei der Entwicklung von modernen Universalwaschmitteln muß daher der Wunsch nach hoher Schüttdichte und dem Vorhandensein von relativ geringen Wassermengen zum Auflösen der Pulver Rechnung getragen werden.

25 In der internationalen Patentanmeldung WO 93/02176 wird ein Verfahren zur Herstellung fester Wasch- oder Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht und verbesserter Lösegeschwindigkeit beschrieben, worin zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung flüssige Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher 10 : 1 bis 1 : 1 eingesetzt werden. Als Strukturbrecher werden insbesondere Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfate und/oder Disulfate von 30 Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder Mischungen aus diesen eingesetzt.

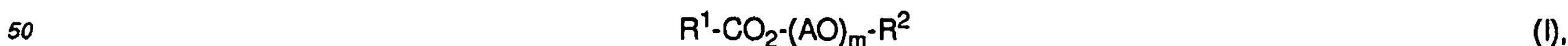
Eine weitere bekannte Gruppe von Gelbildungsverhinderern besteht aus Alkylenglykolmonoalkylethern der allgemeinen Formel  $RO(CH_2CH_2)_nH$ , in der R einen Rest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 1 bis 8 darstellen. Beispiele für diese Gruppe sind Ethylenglykolmonethylether und Diethylenglykolmonobutylether.

35 Außerdem ist von einer Klasse nichtionischer Tenside, die alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden, bekannt, daß sie nicht oder nur in geringem Umfang zur Gelbildung neigen.

40 Die Wirkung der genannten Gelbildungsverhinderer ist jedoch nicht bei allen Tensiden und Tensidgemischen wie auch allen schweren Wasch- oder Reinigungsmitteln ausreichend.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von festen, insbesondere granularen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit einem hohen Schüttgewicht zu entwickeln, die über verbesserte Lösungseigenschaften, insbesondere über ein verbessertes Gelverhalten, verfügen.

45 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von festen anionische Tenside-haltigen und Builder-haltigen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht, dadurch gekennzeichnet, daß als anionisches Tensid  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkylsulfate in fester Form eingesetzt werden, die 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkylsulfate, Carbonsäurealkylesteralkoxyate mit der Formel I



in der

- 55  $R^1$  für eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen steht,  
 $R^2$  für Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht,  
 AO für eine  $C_2$ - $C_4$ -Alkylenoxydeinheit steht,  
 n für eine Zahl von 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 3 bis 5, stehen,

und/oder deren Hydrolyseprodukte eingearbeitet enthalten.

Die hier angegebenen Mengenangaben in Gewichtsprozent beziehen sich jeweils auf das gesamte Mittel. Die Gesamtsumme der Inhaltsstoffe addiert sich auf 100 Gew.-%.

Als C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkohole eingesetzt, wie Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der aus Kokosöl, Palm- und Palmkernöl gewonnenen Fettalkoholgemische, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, z.B. an Oleylalkohol, enthalten können, oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Weiterhin bevorzugt sind Alkylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Kraft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschetemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkylsulfaten oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfaten mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfaten und insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Fettalkylsulfaten mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C<sub>16</sub> bis C<sub>22</sub> eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C<sub>16</sub> bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C<sub>18</sub> bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol<sup>(R)</sup> (Handelsprodukt der Anmelderin) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt.

Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>®</sup> erhalten werden können, sind geeignete Alkylsulfate.

Die erfindungsgemäß eingesetzten C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylsulfate sind vorzugsweise in einer Menge 3 Gew.-% bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-% in den erfindungsgemäß hergestellten Mitteln enthalten.

Die Alkylsulfate liegen in fester, vorzugsweise in granulierter Form vor. Die Carbonsäurealkylesteralkoxylate mit der Formel I sind in die Alkylsulfatpartikel eingearbeitet. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß eine Verbesserung der Löslichkeit von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht erreicht werden kann, wenn die in der Regel in fester Form eingesetzten Alkylsulfate Carbonsäurealkylesteralkoxylate in geringen Mengen enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Alkylsulfate als Granulate vor, die über Wirbelschichtverfahren hergestellt wurden. Die Carbonsäurealkylesteralkoxylate werden in dieser Ausführungsform der Wirbelschicht während des Granulierprozesses zugeführt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Carbonsäurealkylesteralkoxylate der Formel (I) können durch konventionelle Methoden hergestellt werden, wie z.B. durch Veresterung von Fettsäuren mit alkoxylierten niederen Alkylalkoholen oder niederen Hydroxyalkylalkoholen. Die Fettsäurealkylesteralkoxylate der Formel (I) können auch durch eine heterogen katalysierte Direktalkoxylierung von Fettsäurealkylester mit Alkylenoxid, insbesondere Ethylenoxid, hergestellt werden. Dieses Syntheseverfahren ist in WO 90/13533 und WO 91/15441 ausführlich beschrieben. Die dabei entstehenden Produkte zeichnen sich durch eine niedrige OH-Zahl aus, die Reaktion wird einstufig durchgeführt und man erhält hellfarbige Produkte. Vorzugsweise werden solche Fettsäurealkylesteralkoxylate der Formel (I) eingesetzt, die durch Ethoxylierung von Fettsäurealkylester entstehen, d.h. in denen AO in der Formel (I) für eine Ethylenoxideinheit und R<sup>2</sup> für eine kurzkettige Alkylgruppe mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe oder deren Isomeren steht. Die als Ausgangsstoffe dienenden Fettsäurealkylester können sowohl aus natürlichen Ölen und Fetten gewonnen als auch auf synthetischem Wege hergestellt werden.

Die Hydrolyseprodukte der Carbonsäurealkylesteralkoxylate der Formel (I), wie Carbonsäuresalze (Seife) oder Monoalkylpolyglykolether (R<sup>2</sup>-(AO)<sub>m</sub>-H), können dem Herstellungsverfahren direkt zugesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel mit besonders guten Löseeigenschaften werden erhalten, wenn man die gegenüber der Hydrolyseaktion relativ empfindlichen während des Einarbeitens in die festen Alkylsulfate Feuchtigkeit aussetzt, so daß sie zumindest teilweise hydrolysiert werden.

Sollen die erfindungsgemäß hergestellten pulverförmigen Waschmittel zur Entfernung lipophiler Anschmutzungen verwendet werden, wählt man bevorzugt Carbonsäurealkylesteralkoxylate mit im erfindungsgemäßen Bereich liegendem niedrigen Ethoxyierungsgrad; sollen hydrophile Anschmutzungen entfernt werden, ist der Einsatz von Fettsäurealkylesterethoxylaten mit im erfindungsgemäßen Bereich liegenden höheren Ethoxyierungsgrad zweckmäßig.

Die Alkylsulfatpartikel können neben den Carbonsäurealkylesteralkoxylate mit der Formel I noch weitere Komponenten aufweisen, wie z.B. anorganische Salze wie Natriumsulfat, Soda und amorphe Alkalisilikate, die in Menge bis zu 25 Gew.-% enthalten sein können.



Eine weitere Verbesserung der Löseeigenschaften, insbesondere des Gelverhaltens, kann erreicht werden, wenn als Builder wasserlösliche Alkalisilikate eingesetzt werden.

Die wasserlöslichen Alkalisilikate können amorph, röntgenamorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:1,8 bis 1:3,5. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der Formel (II)  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1+y}\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, in denen M für Natrium steht, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der Formel (I) sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO91/08171 beschrieben ist. Der Gehalt der Mittel an wasserlöslichen Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 2 Gew.-% bis 45 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz.

Als weitere Inhaltsstoffe können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel Gerüstsubstanzen und weitere Tenside sowie andere, üblicherweise in derartigen Mitteln enthaltene Substanzen aufweisen.

Als weitere Buildersubstanzen kann das erfindungsgemäß hergestellte Mittel Phosphate, Zeolithe sowie organische Builder enthalten.

Als Zeolith wird üblicherweise feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith verwendet. Geeignet sind beispielsweise Zeolith A, jedoch auch Zeolith X und Zeolith P sowie Mischungen aus A, X und/oder P. vorzugsweise Zeolith vom A-Typ in Waschmittelqualität, eingesetzt. Geeignet sind auch Gemische aus Zeolith NaA und NaX, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30 % liegt. Sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30  $\mu\text{m}$  auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe kleiner als 10  $\mu\text{m}$ . Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10  $\mu\text{m}$  (Meßmethode: Fraunhofer-Beugung; Mittelwert der Volumenverteilung), bevorzugt zwischen 1,5 und 4,5  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 2,0 und 4,0  $\mu\text{m}$  auf. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentanmeldung 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Der Zeolith weist im allgemeinen einen Wassergehalt von 17 bis 25 Gew.-% auf, vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an feinteiligem, insbesondere kristallinem, hydratisiertem Zeolith beträgt vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz.

Als weitere Gerüststoffe können auch Polycarboxylate bzw. polymere Polycarbonsäuren und polymere Polycarboxylate enthalten sein. Diese Substanzen können im erfindungsgemäßen Waschmittel in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-% vorliegen.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150.000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5.000 bis 200.000, vorzugsweise 10.000 bis 120.000 und insbesondere 50.000 bis 100.000.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind.

Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Ter- oder Quartpolymere, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zuckerderivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und P 44 17 734.8 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Weitere brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäure, Aminocarbonsäure, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Neben den  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylsulfaten können als weitere anionische Tenside  $\text{C}_9$ - $\text{C}_{13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkansulfonate, Sulfosuccinate,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylpolyglykolethersulfonate,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -Fettsäureestersulfonate,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylethersulfate, Glycerinethersulfonate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglyceridsulfate, Sulfot-

riglyceride, Amidsäuren, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäureamid-Ethersulfate, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl(ether)carboxylate, Fettsäureisethionate, N-C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-Acyl-Sarcosinate, N-C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl-Tauride, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyloligoglycosidsulfate, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-Phosphate sowie deren Mischungen eingesetzt werden.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkoholreste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Ferner können in den erfindungsgemäßen Mitteln Seifen enthalten sein, wobei insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische, geeignet sind.

Weitere anionische Tenside und die Seifen können in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, alleine oder in beliebigen Mischungen im erfindungsgemäßen Mittel vorliegen. Der Gesamttensidgehalt liegt in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise über 20 Gew.-%.

Als nichtionische Tenside kommen beispielsweise alkoxylierte C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Alkylglykoside, Aminoxide, Polyhydroxyfettsäureamide sowie deren Mischungen in Betracht.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden, Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (III),





in der  $R^2CO$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $[Z]$  für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht,

Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US-A-1,985,424, US-A-2,016,962 und US-A-2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO-A-92/06984 verwiesen. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Die nichtionischen Tenside können in einer Menge bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten sein.

Als weitere Komponenten können Strukturbrecher eingesetzt werden. Strukturbrecher werden üblicherweise eingesetzt, um die Verarbeitbarkeit der Mittel zu verbessern. Als Strukturbrecher eignen sich besonders ethoxylierte  $C_8$ - $C_{18}$ -Fettalkohole mit 20 bis 45 EO, vorzugsweise Talgfettalkohole mit 30 und 40 EO, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfate und/oder Disulfate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder Mischungen aus diesen. Die nichtionischen Tenside und die Strukturbrecher können in einem Verhältnis von nichtionischem Tensid zu Strukturbrecher von 1:1 bis 15:1 eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Waschmittel enthalten vorzugsweise Peroxybleichmittel und insbesondere Peroxybleichmittel in Kombination mit Bleichaktivatoren. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat, das Natriumperboratmonohydrat und Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxyazelaensäure oder Diperoxydodecandisäure. Die Waschmittel enthalten vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% Bleichmittel, wobei Natriumpercarbonat aus ökologischen Gründen bevorzugt eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von  $60^\circ C$  und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden, die mit  $H_2O_2$  organische Persäuren bilden. Beispiele hierfür sind N- oder O-Acyl-Verbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Triazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natriumisononanoxybenzolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose. Der Bleichaktivator kann in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Hilfsmitteln, granuliert oder extrudiert/pelletiert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Vorzugsweise enthält ein derartiges Granulat über 70 Gew.-%, insbesondere von 90 Gew.-% bis 99 Gew.-%, Bleichaktivator. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter den Waschbedingungen Peressigsäure bildet. Unter diesen ist mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylthyldiamin (TAED) mit mittleren Korngrößen von 0,01 bis 0,8 mm, wie es nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 255 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt. Es kann auch extrudiertes TAED eingesetzt werden, welches  $\geq 70$  Gew.-% TAED, 15 bis 25 Gew.-%  $C_{12-18}$ -Fettalkoholsulfat und 2 bis 6 Gew.-% Soda enthält. Der Gehalt an Bleichaktivatoren in den bleichmittelhaltigen Waschmitteln liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $Na_2O : SiO_2$  von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise 5 und 15 Gew.-%.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen, deren Anteil je nach Zusammensetzung der Waschmittel 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt, zählen Schauminhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe. Es können auch Neutralsalze in einer Menge bis zu 20 Gew.-% enthalten sein, ihr Anteil ist bevorzugt  $\leq 10$  Gew.-%.

Ferner kann das Mittel zusätzliche Vergrauungsinhibitoren in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, enthalten. Als zusätzliche Vergrauungsinhibitoren sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise lösliche Stärkepräparate und z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon werden bevorzugt eingesetzt.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen

bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen.

5 Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden.

Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere  $\alpha$ -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und  $\beta$ -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

20 Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Persauerstoffverbindungen und Enzyme kommen die Salze, wie neutral reagierende Natriumsalze, von Polyphosphonsäuren, insbesondere von 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPMP) oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure in Betracht. Diese Verbindungen wirken auch als wasserlösliche Komplexbildner. Die Phosphonate können in Mengen bis zu 1,5 Gew.-% eingesetzt werden, bevorzugt wird jedoch auf diese Zusätze verzichtet, so daß die erfindungsgemäßen Waschmittel einen rechnerischen Phosphorgehalt von 0 % aufweisen.

Als weitere Enzymstabilisatoren können Formiate, beispielsweise Natriumformiat, enthalten sein. Natriumformiat kann beispielsweise in einer Menge von 0,5 bis 1 Gew.-% eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten.

Geeignete Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet werden, z.B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Waschmittel können als optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten, die sich gut in die Dispersion einarbeiten lassen. Der maximale Gehalt an Aufhellern in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt 0,5 Gew.-%, vorzugsweise werden Mengen von 0,02 bis 0,25 Gew.-% eingesetzt.

Das Zusammenfügen von festen und flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung kann nach allen bekannten Verfahren, bei denen Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, d.h. mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l, vorzugsweise oberhalb 600 g/l und insbesondere zwischen 700 und 1.000 g/l, hergestellt werden, durchgeführt werden. Als flüssige Waschmittelrohstoffe kommen insbesondere die flüssigen nichtionischen Tenside in Betracht.

Beispiele für derartige bekannte und bevorzugte Verfahren sind Granuliertverfahren, in denen entweder die festen Inhaltsstoffe eines Wasch- und Reinigungsmittels oder ein sprühgetrocknetes Wasch- und Reinigungsmittel oder eine Mischung aus sprühgetrockneten und nichtsprühgetrockneten Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, gegebenenfalls einschließlich des Zusatzstoffes, in einem schnell laufenden Mischer kompaktiert und gleichzeitig in diesem Mischer oder im Anschluß daran in einer weiteren Vorrichtung, beispielsweise in einer Wirbelschicht, mit den flüssigen Bestandteilen vermischt bzw. beaufschlagt wird.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können insbesondere Granulate und Tabletten erhalten werden.

Zur Herstellung von Granulaten ist ein Verfahren bevorzugt, worin zuerst ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen hergestellt wird. Dieses feste, bevorzugt homogene Vorgemisch, wird unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen



25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Der Strang wird direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidvorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten. Die Anwendung des hohen Arbeitsdrucks bewirkt die Plastifizierung des Vorgemisches bei der Granulatbildung und stellt die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sicher. Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen, vorzugsweise feinteiligen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, denen gegebenenfalls flüssige Bestandteile zugemischt sind. Die festen Inhaltsstoffe können durch Sprühtrocknung gewonnene Turmpulver, aber auch Agglomerate, die jeweils gewählten Mischungsbestandteile als reine Stoffe, die im feinteiligen Zustand miteinander vermischt werden, sowie Mischungen aus diesen sein. Im Anschluß daran werden gegebenenfalls die flüssigen Inhaltsstoffe zugegeben und dann das erfindungsgemäß ausgewählte Plastifizier- und /oder Gleitmittel eingemischt. Als Plastifizier- und/oder Gleitmittel werden wäßrige Lösungen von polymeren Polycarboxylaten sowie hochkonzentrierte Aniontensidpasten und nichtionische Tenside bevorzugt. Zur ausführlichen Beschreibung des Verfahrens sowie der geeigneten Inhaltsstoffe des Vorgemisches und der geeigneten Plastifizier- und/oder Gleitmittels wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 verwiesen.

In einer weiteren möglichen Ausführungsform dieses Verfahrens können die flüssigen Niotenside auch als flüssiger Bestandteil beziehungsweise als Plastifizier- und/oder Gleitmittel zu dem festen Vorgemisch zugegeben werden, oder sie sind eine Bestandteil einer festen Mischungskomponente des Vorgemisches, wobei diese feste Mischungskomponente aus einem Trägerbead bestehen kann, das mit der Lösung oder der Dispersion beaufschlagt wurde. Die Zugabe der flüssigen Komponente, das heißt nicht an ein Trägerbead gebunden, kann an jeder beliebigen Stelle des Verfahrens, zum Beispiel bei der Herstellung des Vorgemisches, aber auch bei der Verarbeitung des plastifizierten Vorgemisches, jedoch vor dem Durchtritt durch die Lochform (Lochdüsenplatte) erfolgen. Als Homogenisiervorrichtung können bevorzugt Knetter beliebiger Ausgestaltung, beispielsweise 2-Schnecken-Knetter gewählt werden. Der intensive Mischungsvorgang kann dabei bereits aus sich heraus zu einer gewünschten Temperatursteigerung führen. Dabei werden mäßig erhöhte Temperaturen von beispielsweise 60 bis 70 °C in der Regel nicht überschritten. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Wellen-Extruder zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur temperiert, beispielsweise auf 40 bis 60 °C aufgeheizt sind. Unter der Schereinwirkung der Extruder-Wellen wird das Vorgemisch bei Drucken von 25 bis 200 bar plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise in kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser in der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten mit Durchmessern im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschlagenen primären Granulats liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische, feuchte Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohgranulat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmige oder wenigstens annähernd kugelförmige Granulatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht oder erforderlich, können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mit verwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten, beispielsweise in Rondiergeräten mit rotierender Bodenscheibe, erfolgen. Vorzugsweise werden die Granulate dann einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner, zugeführt.

Tabletten können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man die Buildersubstanzen, insbesondere die wasserlöslichen Alkalisilikate und gegebenenfalls alle anderen Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen beispielsweise Exzenterpressen, hydraulischen Pressen oder Rundläuferpressen mit Preßdrucken im Bereich von 1 bis 300 bar, vorteilhafterweise im Bereich von etwa 5 bis 200 bar und insbesondere zwischen 10 und 150 bar verpreßt. Vorzugsweise erfolgt die Verpressung dabei ohne die Zugabe von Wasser. In einer bevorzugten Ausführungsform können die zur Verpressung vorgesehenen Vorgemische jedoch durch Vermischen der einzelnen Inhaltsstoffe, die wenigstens anteilsweise in vorkonfektionierter Form als granulares Compound vorliegen, hergestellt. Hierzu zählen neben den erfindungsgemäßen Compounds beispielsweise walzenkompaktierte kristalline schichtförmige oder amorphe Natriumdisilikate, die gegebenenfalls mit flüssigen bis wachsartigen Komponenten, beispielsweise nichtionischen Tensiden imprägniert wurden. Insbesondere wird hierdurch eine wasserfreie Vorkonfektionierung ermöglicht, welche besonders vorteilhaft ist. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit guter Bruchfestigkeit. Die Preßbedingungen sind im jeweiligen Fall üblicherweise auf die Einstellung der gewünschten Löslichkeit der Tablette bei gleichzeitig ausreichender Festigkeit bzw. Härte der Tablette zu optimieren. Dabei gilt in an sich bekannter Weise, daß höhere Preßdrucke eine Verminderung der Löslichkeit der Tablette bewirken. Bevorzugte Tabletten weisen eine Bruchfestigkeit von mindestens 55 N und insbesondere von mindestens 60 N auf. Es sind auch Tabletten mit Bruchfestigkei-



ten über 150 N möglich.

Als Raumform kommen praktisch alle sinnvollen handhabbaren Ausgestaltungsformen in Betracht, solange sie den Anforderung entsprechen, daß der Kontakt zur Tablettierapparatur während des Herstellungsprozesses relativ gering ist. Bevorzugt sind hierbei zylinderförmige Ausgestaltungen mit ovalem oder kreisförmigem Querschnitt der unten angegebenen Art. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 bis 120 g, insbesondere von 20 bis 100 g auf, wobei der Durchmesser der Tabletten üblicherweise kleiner als 100 mm ist. Bevorzugte Waschmittel-tabletten weisen einen Durchmesser von maximal 80 mm und insbesondere von 30 bis 80 mm auf. Es ist jedoch auch möglich und insbesondere auch im Hinblick auf verbesserte Löslichkeiten bevorzugt, mehrere, also mindestens 2 Tabletten mit gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung einzusetzen. Diese Tabletten besitzen vorzugsweise ein Gewicht von 10 bis 40 g, wobei Durchmesser von 20 bis 50 mm bevorzugt sind. Das Durchmesser/Höhe-Verhältnis der Tabletten soll dahingehend optimiert sein, daß eine möglichst geringe Abrasion an den vertikalen Wänden der Tablettierapparatur (hoher Durchmesser/geringe Höhe) mit einer ausreichenden Stabilität und einer nicht zu großen Oberfläche (kleiner Durchmesser/große Höhe) gewährleistet ist. Bevorzugte Durchmesser/Höhe-Verhältnisse der zylindrischen Preßlinge liegen bei etwa 0,5:1 bis 10:1, insbesondere bei 1:1 bis 8:1.

Zur Erreichung eines erhöhten Schüttgewichts ist es von Vorteil, die getrockneten Granulate gegebenenfalls noch einmal mit feinteiligen Trockenpulvern abzapudern. Beispiele für derartige Trockenpulver sind Zeolith-NaA-Pulver, aber auch gefällte oder pyrogene Kieselsäure, wie sie beispielsweise als Aerosil® oder Sipernat® (Produkte der Firma Degussa) im Handel erhältlich sind. Bevorzugt sind hierbei auch hochkonzentrierte, mindestens 90 Gew.-%ige Alkoholsulfat-Pulver, die im wesentlichen, d.h. zu mindestens 90 % aus Teilchen mit einer Teilchengröße kleiner als 100 µm bestehen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können Wasch- oder Reinigungsmittel erhalten werden, die Schüttgewichte oberhalb 700 g/l, vorzugsweise oberhalb 750 g/l und insbesondere im Bereich von etwa 800 bis annähernd 1000 g/l aufweisen.

## Beispiele

In einem Chargenmischer, der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, wurde ein festes Vorgemisch aus den in der Tabelle 1 aufgeführten festen Bestandteilen hergestellt.

Fettalkylsulfat wurde in Form eines Compounds eingebracht, das 28 Gew.-% C<sub>12-14</sub>-Alkylsulfat, 53 Gew.-% C<sub>16-18</sub>-Alkylsulfat, 6 Gew.-% C<sub>12</sub>-Fettsäure x 12 EO, 6 Gew.-% Natriumsulfat sowie Wasser und sonstige Salze ad 100 Gew.-% enthält.

Bei laufenden Mischwerkzeugen wurde dieses Gemisch mit C<sub>12/18</sub>-Fettalkohol x 7 EO versetzt. Anschließend wurde eine 30 Gew.-%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes eines Acrylsäure-Maleinsäureanhydridcopolymeren zudosiert.

Die Mischung wurde 2 Minuten homogenisiert und im Anschluß daran einem Zwei-Schnecken-Extruder zugeführt, dessen Gehäuse einschließlich des Extruder-Granulierkopfes auf 50° C temperiert war.

Unter der Schereinwirkung der Extruder-Schnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und anschließend bei einem Druck von 120 bar durch die Extruder-Lochdüsenplatten zu feinen Strängen mit einem Durchmesser von 1,4 mm extrudiert, welche nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu Zylindern zerkleinert wurden. (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag). Das anfallende Produkt wurde etwa 1 Minute in einem handelsüblichen Rondiergerät vom Typ Marumerizer® unter Zugabe geringer Mengen Zeolith NaA verrundet und anschließend bei einer Zulufttemperatur von 70° C im Wirbelschichttrockner bis zum Erreichen einer Ablufttemperatur von 63° C getrocknet. Die nichtextrudierbaren Bestandteile wurde anschließend zudosiert. Die erhaltenen extrudierten und getrockneten Granulate besaßen die in Tabelle 1 wiedergegebenen Zusammensetzungen.

## Bestimmung des Löseverhaltens (Schüsseltest)

In einer Schüssel wurden 32 g des Mittels in 4 l Wasser (16 °d) bei einer Temperatur von 30° C 15 Sekunden mit der Hand vorgelöst. Dann wurde ein Nicki-Pullover dreimal untergetaucht, gedrückt und um 90° gedreht. Nach einer Minute wurde der Pullover aus der Waschlauge genommen und ausgewrungen. Die Waschlauge wurde abdekantiert und die Rückstände in der Waschlauge betrachtet, ob die verbliebenen Teilchen zum Teil oder ganz aneinanderhafteten (Vergelung) oder noch frei beweglich waren (keine Vergelung).

Die Versuchsergebnisse sind am Ende von Tabelle 1 wiedergegeben. Sie zeigen, daß die erfindungsgemäßen Mittel, die Carbonsäurealkoxylate enthalten, trotz hohen Schüttgewichts und geringer Porosität eine deutlich geringere Vergelung im Schüsseltest zeigen.

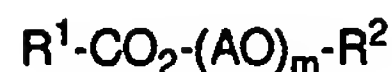
Tabelle 1

5	<b>Zusammensetzung</b>	<b>Beispiel 1 (Vergl.)</b>	<b>Beispiel 2</b>	<b>Beispiel 3</b>	<b>Beispiel 4 (Vergl.)</b>	<b>Beispiel 5</b>	<b>Beispiel 6</b>
	C <sub>11</sub> -C <sub>13</sub> -Alkylbenzolsulfonat	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
10	C <sub>12</sub> -18-Fettalkoholsulfat	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
	C <sub>12</sub> -Fettsäure x 12 EO (über FAS eingebracht)	-	0,8	0,8	-	0,8	0,8
15	C <sub>12</sub> -18-Fettalkohol x 7 EO	4,3	4,3	4,3	-	-	-
	C <sub>12</sub> -Fettsäure x 12 EO	-	-	-	4,3	4,3	4,3
20	C <sub>12/18</sub> -Fettsäureseife	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	Zeolith A	28,1	28,1	13,3	28,1	28,1	13,3
	Silikat (Modul 2,4)	-	-	15,0	-	-	15,0
25	Natriumsalz von Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
	Soda	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1
30	Zeolith A (zum Abpudern)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
	Wasserglas	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
35	Polyvinylpyrrolidon	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Na-Perborat-Monohydrat	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8
	Enzyme	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
40	Silikonentschäumer	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64
	Wasser und sonst. Salze	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
45	Löslichkeit: Rückstand im L-Test (90 s)	24 %	13%	23%	14%	10	15%
50	Schüsseltest: Vergelung	ja	teilweise	nein	ja	teilweise	nein

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von festen anionische Tenside-haltigen und Builderhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht, **dadurch gekennzeichnet, daß** als anionisches Tensid C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylsulfate in fester Form vorliegen, die 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylsulfate, Carbonsäurealkylesteralkoxylate mit der Formel I





(I)

in der

- 5      $R^1$      für eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen steht,  
       $R^2$      für Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht,  
      AO     für eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxydeinheit steht,  
      n     für eine Zahl von 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 3 bis 12, stehen,
- 10     und/oder deren Hydrolyseprodukte eingearbeitet enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das die C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylsulfate in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, enthalten sind.
- 15     3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Builder wasserlösliche Alkalisilikate in einer Menge von 10 Gew.-% bis 45 Gew.-% enthalten sind.
- 20     4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** als weitere anionische Tenside C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkansulfonate, Sulfosuccinate, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyglykolethersulfonate, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäureestersulfonate, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylethersulfate, Glycerinethersulfonate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglyceridsulfate, Sulfotriglyceride, Amidsäuren, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäureamid-Ethersulfate, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl(ether)carboxylate, Fettsäureisethionate, N-C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-Acyl-Sarcosinate, N-C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl-Tauride, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyloligoglycosidsulfate, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-Phosphate sowie deren Mischungen eingesetzt werden.
- 25     5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** als nichtionische Tenside alkoxylierte C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Alkylglykoside, Aminoxide, Polyhydroxyfettsäureamide sowie deren Mischungen eingesetzt werden.
- 30     6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die festen und flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelrohstoffe zu einem homogenen Vorgemisch vermischt und anschließend verpreßt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** als flüssige Waschmittelrohstoffe nichtionische Tenside eingesetzt werden.
- 35     8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird.
- 40     9. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vorgemisch zu Tabletten verpreßt wird.

45

50

55